

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08203893 A

(43) Date of publication of application: 09 . 08 . 96

(51) Int. Cl

H01L 21/316  
H01L 21/31  
H01L 21/768

(21) Application number: 07031345

(22) Date of filing: 27 . 01 . 95

(71) Applicant: NEC CORP APPLIED MATERIALS  
JAPAN KK

(72) Inventor: KISHIMOTO KOJI  
IMAOKA ISAO

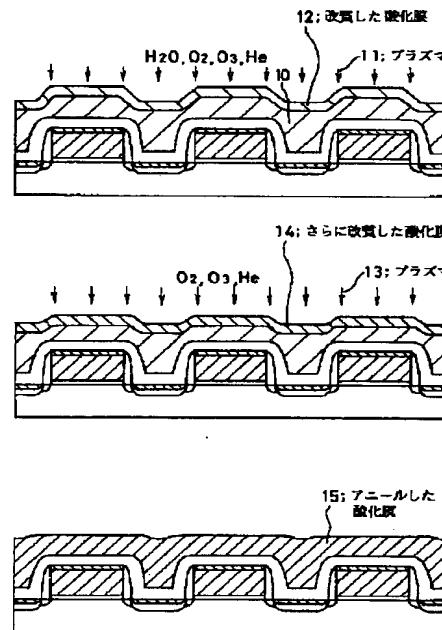
(54) FABRICATION OF SEMICONDUCTOR DEVICE

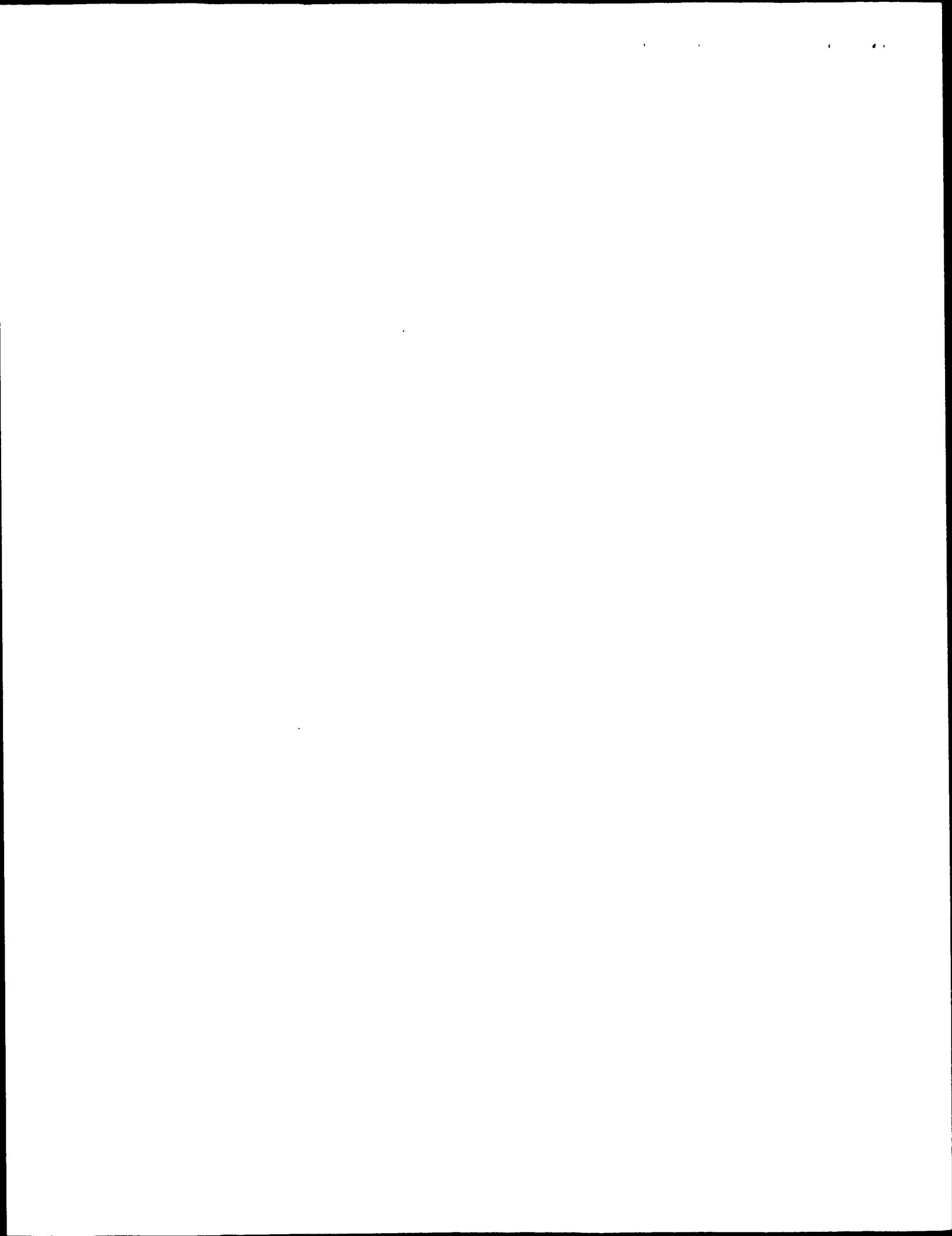
(57) Abstract:

PURPOSE: To deposit a high quality oxide with high planarization at low temperature as an interlayer insulation film.

CONSTITUTION: An oxide film 10 is grown under low pressure using TEOS and ozone as principal materials and exposed, within one production system, to a plasma 11 containing oxygen, ozone, helium and water and a plasma 13 containing oxygen, ozone and helium, as required. The oxide film 10 does not absorb the atmospheric moisture when it is taken out of the production system and it is not affected by the following high temperature heat treatment. When high frequencies of 200 to 450kHz and 1MHz or above coexist at the time of plasma generation, a stabilized plasma can be generated and the corner of oxide is rounded better while enhancing the filling performance of the recess.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO





(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-203893

(43)公開日 平成8年(1996)8月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 L 21/316

X

21/31

C

21/768

H 01 L 21/ 90

K

審査請求 有 請求項の数 7 FD (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平7-31345

(22)出願日

平成7年(1995)1月27日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71)出願人 391024021

アプライドマテリアルズジャパン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目7番1号

(72)発明者 岸本 光司

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 今岡 功

東京都新宿区西新宿2丁目7番1号 アプライドマテリアルズ ジャパン株式会社内

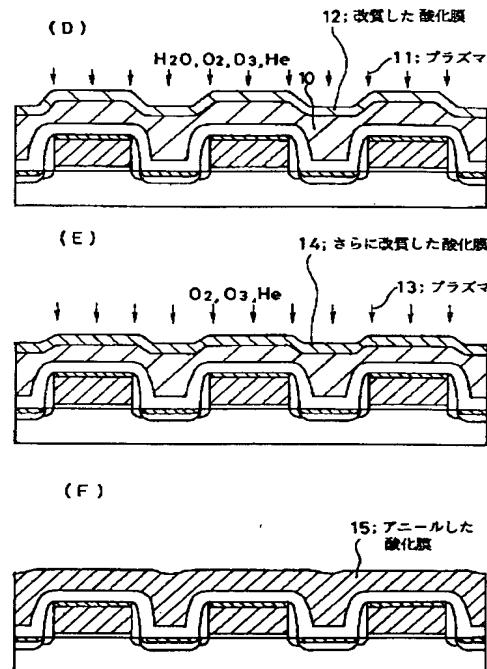
(74)代理人 弁理士 加藤 朝道

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】層間絶縁膜として、良質な酸化膜を平坦性良く、低温で形成する。

【構成】TEOSとオゾンを主原料として、減圧下で、酸化膜10を成長後、同一装置内で、酸素とオゾンとヘリウムと水を含んでなるプラズマ11と、場合によりさらに酸素とオゾンとヘリウムを含んでなるプラズマ13に被曝することで、装置から取りだしたとしても、大気中からの吸湿が無く、その後の高温熱処理などによっても安定な酸化膜を得ることができる。また、プラズマ発生時に200kHzから450kHzの1周波数の高周波を1MHz以上の周波数の高周波と共存させることにより、安定なプラズマを発生することができ酸化膜の角取り、及び凹状への埋め込み性が向上する。



法を複数回繰り返し行うことにより被形成体上に絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体装置の製造方法に關し、特に、良質な層間絶縁膜を平坦性良く、低温で形成せしめる半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の微細化に伴い、半導体装置の構成として、多層配線の採用、配線幅ならびに配線間隔の縮小、アスペクト比（配線の膜厚（=配線の高さ）／配線間隔）の増大が生じている。

【0003】多層配線の採用にあたっては層間絶縁膜での分離が必要になるが、下層配線を埋め込んだ層間絶縁膜表面にフォトリソグラフィ工程におけるフォーカス・マージンを越える大きな段差があると、微細な上層配線の形成が困難となる。

【0004】このため、最近の層間絶縁膜の形成においては、下層配線の配線間における充填性と層間絶縁膜表面の平滑性（平坦性）がことさら重要である。

【0005】これらの要求を満たす従来の層間絶縁膜の形成方法としては、特に、下層配線がポリシリコン膜あるいは高融点金属ポリサイド膜からなる場合には、例えば特開昭63-37638号公報等に開示されるように、BPSG膜をリフローする方法が適用されてきた。

【0006】より詳細には、図9（A）を参照して、シリコン基板1上に、ゲートポリシリコン膜3とチタンシリサイド膜7の積層からなるポリサイド構造を持つゲートと、ソースならびにドレインにn-拡散層4およびn+拡散層6からなるライトドレイン（Lightly Doped Drain、「LDD構造」という）が形成され、n+拡散層6上にチタンシリサイド膜8を備えたサリサイド構造が形成されたウェーハ上への層間絶縁膜の形成を考える。

【0007】ここで、図9（B）に示すように、シリコンと酸素を原料とした常圧化学気相成長（atmospheric pressure CVD、「APCVD」と略記する）法により約400°Cで酸化膜9を形成する。

【0008】次に、図9（C）に示すように、テトラエチルオルソシリケート（TEOS：Si（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>）及びトリメチルボレート（TMB：B（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>3</sub>）、オスフィン、酸素等を原料として、約1 Torr下の減圧化学気相成長（low pressure CVD、「LPCVD」と略記する）法を用いて、約630°Cでボロシリケート含有酸化シリコン（BPSG）膜71を形成する。

【0009】最後に、図9（D）に示すように、窒素雰囲気中で850°Cで約30分間の熱処理を行い、BPSG膜72をリフローして平坦化する。

【0010】このような高温でのリフロー熱処理は、ゲ

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 化学気相成長法により被形成体上に絶縁膜を形成する工程と、  
(b) 該絶縁膜を酸素とオゾンと水とヘリウムを導入したプラズマガスへ被曝させる工程と、  
を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】層間絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、

(a) 減圧化学気相成長法を用いて、被形成体上にテトラエチルオルソシリケート（TEOS：Si（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>）と酸素とオゾンとから酸化シリコン膜を形成する工程と、  
(b) 該酸化シリコン膜が形成された装置と同一の装置内において該酸化シリコン膜形成時より低圧下にて該酸化シリコン膜を、酸素、オゾン、水およびヘリウムを導入したプラズマガスへ被曝させる工程と、  
を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】層間絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、

(a) 減圧化学気相成長法を用いて、被形成体上にテトラエチルオルソシリケート（TEOS：Si（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>）と酸素とオゾンとから酸化シリコン膜を形成する工程と、  
(b) 該酸化シリコン膜が形成された装置と同一の装置内において該酸化シリコン膜形成時より低圧下にて該酸化シリコン膜を、酸素、オゾン、水およびヘリウムを導入したプラズマガスへ被曝させる工程と、  
(c) 該同一装置内において該酸化シリコン膜形成時より低圧下にて該酸化シリコン膜を、酸素、オゾンおよびヘリウムを導入したプラズマガスへ被曝させる工程と、  
を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】前記酸化膜を酸素、オゾン、水およびヘリウムを導入したプラズマガスへ被曝させる前記工程(b)と、及び/又は、前記酸化膜を酸素、オゾンおよびヘリウムを導入したプラズマガスへ被曝させる前記工程(c)と、を複数回繰り返し行うことを特徴とする請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】前記酸化膜の前記プラズマガスへの被曝工程が、平行平板形プラズマ装置にて、プラズマ励起が、1MHzを越える少なくとも一周波数を有する高周波と、200kHzから450kHzの範囲にある少なくとも一周波数を有する高周波とから成る少なくとも二つの高周波にてなされることを特徴とする請求項1～4のいずれか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】前記酸化膜の前記プラズマガスへの被曝工程が、平行平板型プラズマ装置にて、基板の温度が250°Cから450°Cの範囲とされ、圧力が0.1 Torrから20 Torrの範囲とされることを特徴とする請求項1～5のいずれか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】請求項1～6のいずれか一に記載の製造方

ートポリシリコン膜3やn+拡散層6上のチタンシリサイド膜7及び8が凝集し、断線するという問題や、n+拡散層6において不純物が再分布する等の問題を生じる。

【0011】リフロー温度はBやP濃度を上げれば800°C以下に下げる事も可能であるが、高濃度のBやPを含んだBPSG膜は空気中の水分を吸湿したり、アルミニウム配線層のパターン欠陥の原因につながる熱処理に伴うB-Pシリコン酸素からなる析出物の発生等の問題がある。

【0012】以上の欠点を補うための方法として例えば特開平4-167431号公報には低温の熱的CVD法により形成された絶縁膜の膜質の改良を行なう方法が提案されているが、同公報に開示された技術内容（「第1の従来例」という）に沿って、図9（A）に示したサリサイド構造上へ適用した場合を考慮して以下に説明する。

【0013】TEOSとトリメチルfosfate（T MPO: PO (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>）とトリエチルボレート（TEB: B (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>）とオゾン含有酸素を主原料として、350°C～450°Cで、APCVD法またはLPCVD法を用いてBPSG膜71を堆積する（図9（C）参照）。次に、別のプラズマ処理装置で、窒素その他の不活性ガス、または酸素ガスをプラズマ化したものにこのBPSG膜71を曝し、350°C～450°Cで膜質を改善する（図9（D）参照）。また、この堆積と改質を2回以上繰り返すことを特徴としている。この方法を用いることにより、BPSG膜の外部からの水分等の侵入を防止することができる。

【0014】さらに、特願平4-501476号（特表平4-812535号公報）に開示された技術内容（「第2の従来例」という）を以下に説明する。同公報には、反応室内の基板上で、有機シランまたは有機シロキサンガスとHおよびOH含有ガスを励起させて気相中または基板上で反応させることにより、平坦な絶縁膜をなすシリコン酸化膜を形成するための技術が提案されている。

【0015】これは反応室にTEOSとキャリアガスの窒素と共に水を供給し、プラズマCVD法で、室温付近にある低温の基板上に、有機基を含み流動性を持った酸素膜を堆積する。

【0016】この酸化膜は流動性があるため凹部への埋め込み性が優れているものの充分に反応が進行しておらず膜質はきわめて悪い。

【0017】そこで、次に、同一装置内で、TEOSを絶ち、高周波を印加して水だけを供給した雰囲気でプラズマ励起のもとに膜を処理し、膜の緻密化を行う。なお、必要な膜厚を堆積するためには、上記した、堆積と緻密化をパルス変調された高周波を用いて繰り返すことにより、平坦で緻密な酸化膜を形成している。

【0018】さらに、特開平4-343456号公報には、基板等がプラズマによるダメージを受けることなく比較的低温で平坦で緻密な良質のシリコン酸化膜を形成することのできる半導体装置の製造方法を提供することを目的として、有機シランガスと少なくとも水分子又は水酸基と水素原子をガス状で含んだ雰囲気中で熱CVD法のみによってシリコン酸化膜を形成する方法が開示されている（「第3の従来例」という）。すなわち、同公報には、基板温度を約450°C程度にして、TEOS等の有機シランガスに、励起した水、酸素、オゾン、水酸基、水素原子を同時供給するLPCVD法によれば、上記した第1及び第2の従来例で必要とされた、成膜後の熱処理を必要とせずに良質な層間絶縁膜が得られることが示されている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】前記第1の従来例は、成膜後の絶縁膜を窒素その他の不活性ガス、または酸素ガスをプラズマ化したものに曝すことで酸化膜の改質を行う方法であり、膜の表面近傍では脱水や酸化が進行し、酸化膜の密度が高く、Si-Oの結合力の強い良質な酸化膜に変質する。

【0020】しかし、表面が良質な酸化膜に変質したために膜の深部での脱水と酸化反応は阻害され、膜の深部の改質が進まないという問題点がある。これは、400°C程度の基板加熱のもとで酸素プラズマに曝しても、表面層のシラノール結合（Si-OH）からは脱水が起りシロキサン結合（Si-O）が形成されるが、深部のシロキサン結合の組み替えは行われないことによる。

【0021】また、基板との熱膨張係数の差によって引っ張り応力が加わったCVD膜は、プラズマ処理により表面層は弱い圧縮応力へと変化する。その結果、膜質の良い表面BPSG膜と膜質の悪い深層BPSG膜の界面では歪んだシロキサン結合ができ、脱水縮合反応のみではこのシロキサン結合の組み替えは行われず、深い領域の脱水と酸化が進行しない。

【0022】さらに、窒素その他の不活性ガスをプラズマ化したものにBPSG膜を曝す場合、酸化作用が無いことから、プラズマ衝撃や活性なプラズマ種からのエネルギーのみでの脱水が期待されるだけであるため、改質層はさらに薄くなり、逆に酸化剤がないために酸素欠陥が発生する。

【0023】特に、窒素プラズマに晒した場合、最表面層は強い圧縮応力を示す窒化膜が生成し、深い領域の膜の改質を阻害する。

【0024】しかも、プラズマパワーを増しても深さ方向にあまり影響が無く、返って表面の凹凸が激しくなるという問題点もある。

【0025】次に、前記第2の従来例は、酸化膜の平坦性という点において優れてはいるが膜質の問題を解決できるものではない。すなわち、未反応の有機基を含む流

動性を持った膜を堆積するため、当然のことながら埋め込み性には優れたものである。

【0026】しかし、水のみの雰囲気でプラズマ処理を行うことにより、堆積膜中に多量に存在する有機物を加水分解、脱水縮合を行うことを目的とした緻密化処理には以下の問題がある。

【0027】すなわち、400°C程度の基板温度でのプラズマ処理では脱水縮合反応が充分に進行せず、膜中に多量のシラノール基を含んだままであることが赤外線吸収スペクトルで観測される。さらに、狭い溝部において、あるいは広い溝部においても、堆積時に、その端部には平坦部に比べて厚い膜が形成されるために、緻密化処理を行っても前記した有機物の加水分解、脱水縮合反応が充分に進行せず、その結果、このような部分で膜の剥れや“す（鬆）”が発生し、層間絶縁膜としての信頼性を損う結果となる。

【0028】また、前記第3の従来例においては、膜堆積後に別プロセスでの熱処理を行わずに、成長時に改質作用を含ませたものである。この技術は配線幅が1 μm以上でアスペクト比が0.4程度のものに対しては、集積回路プロセスに取り入れることの可能な平坦性を確保できる層間絶縁膜を形成することが可能である。

【0029】しかし、集積回路では現在、配線幅は0.25 μm以下になりつつあり、これに応じて例えばポリシリコンのゲートでは配線高さは0.15~0.3 μm程度といわゆるアスペクト比で0.6~1.2、またはA1配線では配線高さは0.5~0.75 μm程度となりアスペクト比で2~3と大きくなり、さらに配線間隔も配線幅と同程度になりつつある。

【0030】このような微細化が進んだ半導体装置の構造に対して前記第3の従来例を適用した場合、その平坦性を後のリソグラフィ工程におけるフォーカスマージン以内に確保することができないことが明らかになった。従って、平坦性のみで判断するならば、再び前記第1及び第2の従来例のように、膜の堆積プロセスとその膜質改善のための熱処理プロセスを別個に行う方法が優れており、1 μmを切った配線幅を持った集積回路プロセスにとって膜質と平坦性の両者を満たすような層間絶縁膜の形成技術の確立は大きな技術課題である。

【0031】本発明は上記問題点に鑑みて為されたものであって、本発明の目的は、層間絶縁膜として、良質な酸化膜を平坦性良く、低温で形成する半導体装置の製造方法を提供することにある。

### 【0032】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため本発明は、化学気相成長法により被形成体上に絶縁膜を形成する工程と、該絶縁膜を酸素とオゾンと水とヘリウムを導入したプラズマガスへの被曝工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法を提供する。

【0033】本発明の半導体装置の製造方法は、好まし

くは、(a)減圧化学気相成長法を用いて、被形成体上にテトラエチルオルソシリケート (TEOS : Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) と酸素とオゾンとから酸化シリコン膜を形成する工程と、(b)該酸化シリコン膜が形成された装置と同一の装置内において該酸化シリコン膜形成時より低圧下にて該酸化シリコン膜を、酸素、オゾン、水およびヘリウムを導入したプラズマガスへ被曝させる工程と、を含むことを特徴とする。

【0034】また、本発明の半導体装置の製造方法は、好ましくは、(a)減圧化学気相成長法を用いて、被形成体上にテトラエチルオルソシリケート (TEOS : Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) と酸素とオゾンとから酸化シリコン膜を形成する工程と、(b)該酸化シリコン膜が形成された装置と同一の装置内において該酸化シリコン膜形成時より低圧下にて該酸化シリコン膜を、酸素、オゾン、水およびヘリウムを導入したプラズマガスへ被曝させる工程と、(c)該同一装置内において該酸化シリコン膜形成時より低圧下にて該酸化シリコン膜を、酸素、オゾンおよびヘリウムを導入したプラズマガスへ被曝させる工程と、を含むことを特徴とする。

【0035】さらに、本発明においては、減圧化学気相成長法などの化学気相成長法を用いて、テトラエチルオルソシリケート (TEOS : Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) と酸素とオゾンなどの原料ガスを用いて絶縁膜を形成する工程の後に、前記酸素とオゾンと水とヘリウムを導入したプラズマガスに曝す工程、あるいは加えて酸素とオゾンとヘリウムを導入したプラズマガスに曝す工程を複数回繰り返し行うことも有効なことは言うまでもない。

【0036】本発明においては、上記プロセスでのプラズマ生成にあたって、好ましくは、平行平板形プラズマ装置にて、プラズマ励起を1 MHzを越える少なくとも一周波数を有する高周波と、200 kHzから450 kHzの範囲にある少なくとも一周波数を有する高周波との、少なくとも二つの高周波にてなすことで、プラズマを安定に生成し、かつ前記形成された酸化膜のプラズマガスへの被曝による改質を効率よく進めることができる。特に平行平板型プラズマ装置中での被曝工程において、基板の温度を250°Cから450°Cの範囲、圧力を0.1 Torrから20 Torrの範囲とした場合、効率よく酸化膜の改質が行なわれる。

### 【0037】

【作用】本発明は、低温で堆積した酸化膜を表面から改質し、高温熱処理と同等の膜質を低温プロセスで得るようとしたものであり、従来、表面から高々数10 nmの領域のみの改質に留まっていたのに対して、例えば数100 nmの深部まで容易に改質することができる。

【0038】これは、酸化膜の改質時における水の添加が、シロキサン結合の加水、結合の組み替えを促進し、オゾン添加及びプラズマ衝撃が、円滑なシラノール結合からの脱水、酸化を促進するためと考えられる。

【0039】また、本発明によれば、低真空でプラズマを安定に発生させることのできる13.56MHzの高周波に加えて、200kHzから450kHzの高周波を印加することにより、イオン衝撃による基板表面温度の上昇をもたらし、酸化膜の改質を効果的に促進できる。

【0040】さらに、本発明によれば、膜成長とプラズマ改質を同一装置内で行なわれることから、高濃度にBとPを添加したとしても大気中からの吸湿が無く、余剰なBやPは改質工程で飛散するため、熱処理後の降温時における析出も抑えられる。その結果、上層配線であるアルミニウムの前記析出物による断線や、余剰なPにより生成するリン酸によるアルミニウムの腐食の発生もない。

【0041】本発明の作用を、本願発明者等が酸化膜（「絶縁膜」ともいう）の改質効果について行った実験に基づいて以下に詳説する。

【0042】図5は実験用試料の断面を示す図であり、図8は、成膜と熱処理に用いたLPCVD装置を示す。また、図6と図7は本願発明者等による実験結果を示すものである。

【0043】より詳細には、図5（A）を参照して、シリコン基板31表面に約980°Cでウェット酸化膜32を形成し、続いて図8に示すLPCVD装置により酸化膜（BPSG膜）33を約600nm堆積した。LPCVDはTEOSとオゾン含有酸素を原料として400°C、60Torrで行った。

【0044】次に、同一装置内で連続してオゾン含有酸素と水とヘリウムを含んでなるプラズマ34に基板温度400°Cで10分間曝すことにより酸化膜を改質する。

【0045】この改質のためのプラズマ発生は、図8を参照して、シャワー電極620と基板626の間隔を5mm、装置内圧力を3.0Torrとし、13.56MHz、200W、および450kHz、300Wの2種類の高周波を同時に印加する。

【0046】雰囲気には、オゾン濃度、9体積%のオゾン含有酸素を2500sccm、ヘリウムをキャリアガスとして、ヘリウム換算で水蒸気を1000sccm導入して行った（この試料を「試料イ」という）。

【0047】水の導入についてより詳しく説明するならば、図8中の流量調節器（MFC）606dでヘリウムを約400sccm、水の用意された恒温槽633に導入すると流量計測器634で観測される流量は1400sccmを示し、このことから水は水蒸気の形でヘリウムガス換算で1000sccm装置に導入されたことになる。なお、別系統の流量調整器からもヘリウムを導入し、水のキャリアガスであるヘリウムとの総流量を500sccmとなるように調節した。

【0048】比較のためにプラズマ処理をしない試料（「試料ロ」という）、熱処理炉を用いて950°C窒素

中で60分間高温熱処理をした試料（「試料ハ」という）、プラズマのガス種を酸素とヘリウムとした試料（「試料ニ」という）、およびオゾン含有酸素とヘリウムとした場合の試料（「試料ホ」という）を用意した。

【0049】酸化膜の膜質評価は、純水で30倍に薄められた緩衝希フッ酸液によるエッティングレート（図6参照）と赤外吸収スペクトル（図7参照）で行った。

【0050】図6を参照して、試料ニおよびホでは、試料ロに対してエッティングレートが半分になる領域は表面から僅かに数nmに過ぎず、各々40nmおよび約60nmの深さでは改質効果はもはや見られない。

【0051】一方、本発明の試料イでは、エッティングレートが半分になる領域は40nmにも達し深部まで改質が行われている。

【0052】なお、950°Cの高温熱処理した試料ハでは、確実に膜質改善がなされるが、BやPを高濃度に添加したBPSG膜の場合に熱処理後の降温時には、前記したとおり、析出物が発生することからサリサイド構造に適用できないことは言うまでもない。

【0053】次に、各試料を成長後に大気中に放置し、赤外吸収スペクトルにより膜の吸湿性を評価した結果を図7に示す。

【0054】図7を参照して、3650cm<sup>-1</sup>付近には孤立シラノール（図中Si-OHと表示）、3330cm<sup>-1</sup>付近の集合シラノール（図中H<sub>2</sub>Oと表示）による吸収スペクトルが見られる。

【0055】試料ロやニでは、3330cm<sup>-1</sup>付近の集合シラノールが明瞭に見られ、水が多量に含まれることを示す。これに対し試料ホでは水に対応するピークは減少するが3650cm<sup>-1</sup>の小波数側の裾が存在し、孤立シラノールは減少していないことがわかる。これは、表面近傍で脱水と酸化が行われるが、深部での酸化が進行しないためと解釈される。

【0056】一方、本発明の試料イでは、3650cm<sup>-1</sup>ピークの小波数側の裾が見られず孤立シラノールも減少している。

【0057】これは、プラズマ中に水を加えた結果、シロキサン結合が加水分解されてシラノール結合を形成し、かつ結合の切り替えが進行し、安定な結合角及び結合長の近くで、オゾン及び酸素による脱水と酸化が行われる結果、深部までも改質が進むと考えられる。

【0058】また、改質後の酸化膜は400°Cでストレスフリーの状態となり、室温に戻るとシリコン基板との熱膨張率の差によって圧縮応力を示すようになる。

【0059】ちなみに、950°Cの高温熱処理したサンプルは、孤立シラノールと集合シラノールとも無くなり、室温で圧縮応力を示す。

【0060】  
【実施例】図面を参照して、本発明の実施例を以下に説明する。

## 【0061】

【実施例1】図1と図2を参照して、本発明の第1の実施例を説明する。図1及び図2は本発明の第1の実施例に係る製造方法を工程順に説明するための断面模式図を示している。

【0062】本実施例では、図8に概略構成を示すCVD装置を用いて層間絶縁膜を形成している。まず、図8を参照して、CVD装置について説明する。

【0063】図8に示すように、CVD装置には、成膜のためにはTEOS、TMPO、TEB、オゾン含有酸素が供給され、BPSG膜が形成できるように構成され、かつ、同一チャンバー内の膜の改質処理ができるように、水(H<sub>2</sub>O)とオゾン含有酸素とヘリウムが供給できるものである。

【0064】このCVD装置では、シリコン基板626は、SiCサセプタ628上に装着され、石英板629を通して加熱ランプ630から光加熱され、200~450°C程度の温度に保持できる。

【0065】また、排気管631は真空ポンプ632に接続されており、反応室627の圧力は0.1~数百Torrに保持される。

【0066】反応ガスとして、オゾン含有酸素は、流量調整器601で流量調節された酸素(O<sub>2</sub>)を無声放電型のオゾン発生器603に導入し、1~10体積%のオゾン(O<sub>3</sub>)を含有させて生成する。

【0067】シリコンの原料となるTEOSおよびTMPO、TEBはそれぞれに対応して設けられた不図示のタンクから供給され、それぞれマスフロー型の液体流量調節器604a、604b、604cにて流量調節され、蒸発器608a、608b、608cで完全に気化され、流量調節器606a、606b、606cにて流量調節されたヘリウムと混合され、それぞれ導入口612、613、614からマニホールド617に導入される。

【0068】プラズマ改質に用いる水は、流量調節器606dで流量調節されたヘリウムをキャリアガスとして、バーリング法を用いて水導入口615からマニホールド617に導入される。なお、水の流量は、流量計測器634の流量値から、流量調節器606dの流量値を差し引いた値であり、ヘリウム換算の値である。

【0069】圧力調整およびプラズマ安定化のためにヘリウムを流量調節器609で流量調節し、別系統でHe導入口616から反応室627に導入される。なお、ヘリウムの総流量が一定になるように流量調節器609を調節する。マニホールド617内ではこれらのガスは混合され、ガス拡散板618に当たることによってほぼ均一に拡散する。そして、シャワー電極620に当たると、さらに均一に分散し、基板626の表面に吹き付けられ成膜がなされる。

【0070】また、酸化膜をプラズマ改質する場合、マ

ニホールド617内に、オゾン含有酸素ガス、H<sub>2</sub>Oガスおよびヘリウムが導入される。

【0071】シャワー電極620は、絶縁リング619によって他の部分と電気的に絶縁されており、13.56MHz高周波電源621及びハイパスフィルター(高域通過フィルター)622、450kHz高周波電源623及びローパスフィルター(低域通過フィルター)624から供給される2つの周波数の高周波が、マッチングボックス625を介して同時に印加されるように構成されている。

【0072】図1及び図2を参照して、本実施例に係る成膜を以下に説明する。

【0073】図1(A)は、従来例の説明に用いた図9(A)と同様、サリサイド構造が完成した段階を示すものである。以下では、シリコン基板1上に、ゲートポリシリコン膜3とチタンシリサイド膜7の積層からなるポリサイド構造を持つゲートと、ソースならびにドレインにn-拡散層4およびn+拡散層6からなるLDD構造が形成され、n+拡散層6上にチタンシリサイド膜8を備えたサリサイド構造が形成されたウェーハ上への層間絶縁膜の形成を説明する。

【0074】まず、図1(B)に示すように、全面にシリコンと酸素を原料としてAPCVD法により約400°Cで酸化膜9を全面に約100nm堆積する。

【0075】さらに、図1(C)に示すように、TEOSとオゾン含有酸素とを原料として約400°C、60Torr下でLPCVD法により酸化膜10を約800nm堆積する。

【0076】次に、図2(D)に示すように、同一装置内にて、サンプルを、オゾン含有酸素(O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>)と水(H<sub>2</sub>O)とヘリウム(He)とを含んでなるプラズマに曝すことにより、酸化膜10を改質する。

【0077】プラズマを発生する条件として、3.0Torr下で、13.56MHzと450kHzの2つの周波数を用いてそれぞれのパワーを200Wと300Wとする。

【0078】オゾン濃度を9体積%として、オゾン含有酸素流量を2500sccm導入し、ヘリウムをキャリアガスとして、前記したようにヘリウム換算で水1500sccmを導入し、さらに別系統からヘリウムを加えることにより、装置に導入されるヘリウムの総流量を500sccmとする。ウェーハ温度は約400°Cとし、プラズマ改質処理を20分間行った。

【0079】次に、図2(E)に示すように、同一装置内で、サンプルをオゾン含有酸素とヘリウムを含んでなるプラズマに20分間曝すことで、さらに改質した酸化膜14を形成する。この工程において、プラズマ発生条件及び各種ガス流量、ウェーハ温度は、水(H<sub>2</sub>O)を添加しない他は図2(D)を参照して説明で述べた条件と同様とされる。

11

【0080】最後に、図2(F)に示すように、熱処理炉を用いて、750°Cの窒素雰囲気中で30分間熱処理を行い、アニールした酸化膜15を形成する。

【0081】なお、本実施例では、図2(D)の工程における加水分解、脱水縮合、酸化の工程に、図2(E)に示すような脱水縮合、酸化の工程を加えたが、図2(D)の工程で水分量を減らし、単位時間当たりの加水分解反応を抑え、かつ処理時間を長くとすれば図2(E)の工程は不要とされる。

【0082】また、本実施例では、図2(D)の加水分解、脱水縮合、酸化の工程と、図2(E)の脱水縮合、酸化の工程を1度だけ行っているが、これらの2工程を繰り返し数回行うことにより、さらに厚い膜に対しても改質効果を得られることは勿論である。

【0083】

【実施例2】次に、図3及び図4を参照して、本発明の第2の実施例を説明する。

【0084】図3(A)と図3(B)は、前記第1の実施例の説明に参照した図1(A)と図1(B)と同じであるため説明を省略し、以下では図3(C)の工程から説明する。

【0085】図3(C)を参照して、まず、TEOSとオゾン含有酸素を原料として、基板温度400°C、圧力60 Torrで、図8の装置にて酸化膜(BPSG膜)21を約20nm堆積する。

【0086】次に、図4(D)に示すように、同一装置内で、400°Cで1分間、試料をオゾン含有酸素(O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>)と水(H<sub>2</sub>O)とヘリウム(He)を含んでなるプラズマ22に曝すことにより、改質した酸化膜23を形成する。プラズマ発生条件は、圧力3.0 Torrで、13.56MHzと450kHzの2つの周波数を用い、それぞれのパワーを200Wと300Wとする。

【0087】雰囲気にはオゾン濃度9体積%のオゾン含有酸素を2500sccm導入し、ヘリウムをキャリアガスとして、ヘリウム換算で水1000sccmを導入し、さらに別系統からヘリウムを加え、総流量500sccmを装置に導入した。

【0088】13.56MHzの高周波はもっぱら安定なプラズマ発生を持続するに有効なものであるが、450kHzの高周波はゲートの肩部の酸化膜23をイオンエッティングすると共に、イオン衝撃による酸化膜の表面部の温度上昇をもたらし、表面形状の平坦化が進行する。

【0089】なお、図4(E)に示すように、図3(C)の酸化膜の堆積工程と、図4(D)の改質工程を、同一装置内で数回繰り返し行なれば絶縁性に優れた厚い酸化膜24を形成することもできる。

【0090】最後に、図4(F)に示すように、熱処理炉を用いて750°Cの窒素雰囲気中で10分間熱処理を行い、念のため膜の焼き締めを行うことで、酸化膜25

12

による層間絶縁膜形成工程を終了する。

【0091】なお、本実施例では、加水分解、脱水縮合、酸化の工程だけで酸化膜の膜質改善を行ったが、前記第1の実施例で示したように、最初に水分量の多い加水分解反応を行った後に水を絶ち、脱水縮合、酸化の工程を加えても同様の効果を得ることができる。

【0092】上記第1及び第2の実施例では、酸化膜の改質工程である被曝工程における基板温度としては400°Cの場合について述べたが、この基板温度としては250°C以上とした場合に、本発明の効果が得られた。

【0093】また、下地にAl配線等がある場合、温度の上限としては450°C以下であることが好ましい。

【0094】上記実施例において被曝工程での圧力は3 Torrとしたが、0.1 Torrから20 Torrの間で有効な結果を得た。

【0095】プラズマ励起を、1MHzを越える少なくとも一周波数を有する高周波と、200kHzから450kHzの範囲にある少なくとも一周波数を有する高周波との、少なくとも二つの高周波にて行なうことにより、0.1 Torrという極めて低い圧力まで安定したプラズマが励起され、所望の効果が得られることが解る。

【0096】酸化膜の改質効果は高い圧力ほど効果があるが、20 Torrを越えると、安定なプラズマを立てることが難しくなり、下地にトランジスタ等があるとプラズマ損傷による悪影響が生じる。

【0097】なお、酸化膜の改質工程に装置に導入する水の量としては、ヘリウム換算の水蒸気流量として100sccmから2000sccmの間で行なうことが実験的に求められた。

【0098】また、上記実施例では、酸化膜10又は21には、不純物を特に添加しなかったが、PH<sub>3</sub>、トリメチルfosfate (TMPO:PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、トリメチルfosfate (TMP:P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、トリエチルfosfate (TEP:P(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)、TMPOなどを原料にPを添加したり、BH<sub>3</sub>、トリエチルボレート (TEB:B(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)やトリメチルボレート (TMB:B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)等を原料にBを添加した膜、あるいはPおよびBの両者を添加した膜などを用いてもよい。

【0099】以上本発明を上記実施例に即して説明したが、本発明は、上記態様にのみ限定されるものではなく、本発明の原理に準ずる各種態様を含むことは勿論である。

【0100】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、低温で堆積した酸化膜を表面から改質し、高温熱処理と同等の膜質を低温プロセスで得る方法を示すものであり、従来、表面から高々数10nmの領域のみの改質に留まっていたのに対して、容易に数100nmの深部まで改

13

質することができるという効果を有する。

【0101】これは、酸化膜の改質時における水の添加が、シロキサン結合の加水、結合の組み替えを促進し、オゾン添加及びプラズマ衝撃が、円滑なシラノール結合からの脱水、酸化を促進するためと考えられる。

【0102】本発明によれば、低真空でプラズマを安定に発生させることのできる13.56MHzの高周波に加えて、200kHzから450kHzの高周波を印加することにより、イオン衝撃による基板表面温度の上昇をもたらし、上記反応を効果的に促進できる。プラズマ中のイオンは1MHz以上には追従できず、基板へのイオン衝撃効果は薄く膜の改質効果は小さい。一方、1MHz以下の高周波だけでは、プラズマの安定発振には真空度は1Torr以下となり、基板に到達する酸素とオゾンと水などの酸化種の絶対的な量が少なく、やはり改質や平坦化効果を下げる。当然のことながら、200kHzから450kHzの高周波のパワー上昇は酸化膜の改質ならびに平坦化の効果をより顕著にするものである。また、本発明においては、ヘリウムのスパッタエッチング効果はゲート段での酸化膜の角取りおよび凹部への埋め込みに寄与する。

【0103】さらに、本発明によれば、膜成長とプラズマ改質を同一装置内で行なうことから、高濃度にBとPを添加したとしても大気中からの吸湿が無く、余剰なBやPは改質工程で飛散するため、熱処理後の降温時における析出も抑えられる。その結果、上層配線であるアルミニウムの前記析出物による断線や、余剰なPにより生成するリン酸によるアルミニウムの腐食の発生もない。

【0104】また、膜成長後の熱処理温度が750°Cであることから、チタンシリサイド膜の凝集が無く、このため本発明に係る製造方法は、チタンシリサイド膜を用いたサリサイド構造配線上にも適用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を工程順に説明するための半導体装置の断面を示す模式図である。

【図2】本発明の第1の実施例を工程順に説明するための半導体装置の断面を示す模式図である。

【図3】本発明の第2の実施例を工程順に説明するための半導体装置の断面を示す模式図である。

【図4】本発明の第2の実施例を工程順に説明するための半導体装置の断面を示す模式図である。

【図5】本発明に係る製造方法の実験用の試料を説明する断面図である。

【図6】本発明に係る製造方法による酸化膜のエッチングレートの実験結果を説明する図である。

【図7】本発明に係る製造方法による酸化膜の赤外吸収スペクトルの実験結果を説明する図である。

【図8】本発明の実施例に用いられる化学気相成長装置の構成を説明する図である。

【図9】従来例の製造方法を工程順に説明するための断

50

14

面模式図である。

#### 【符号の説明】

1	シリコン基板
2	ゲート酸化膜
3	ゲートポリシリコン膜
4	n-拡散層
5	サイドウォール酸化膜
6	n+拡散層
7	チタンシリサイド膜
8	チタンシリサイド膜
9	酸化膜
10	酸化膜
11	プラズマ
12	改質した酸化膜
13	プラズマ
14	さらに改質した酸化膜
15	アニールした酸化膜
21	酸化膜
22	プラズマ
23	改質した酸化膜
24	改質した厚い酸化膜
25	アニールした酸化膜
31	シリコン基板
32	酸化膜
33	酸化膜 (BPSG膜)
34	プラズマ
35	改質した酸化膜 (BPSG膜)
601	流量調整器
602	バルブ
603	オゾン発生器
604a～604c	液体流量調節器
605a～605c	バルブ
606a～606d	流量調節器
607a～607d	バルブ
608a～608c	蒸発器
609	流量調節器
610	バルブ
611	オゾン含有酸素導入口
612	TEOS導入口
613	TMPD導入口
614	TEB導入口
615	H <sub>2</sub> O導入口
616	He導入口
617	マニホールド
618	ガス拡散板
619	絶縁リング
620	シャワー電極
621	13.56MHz高周波電源
622	ハイパスフィルター
623	450kHz高周波電源

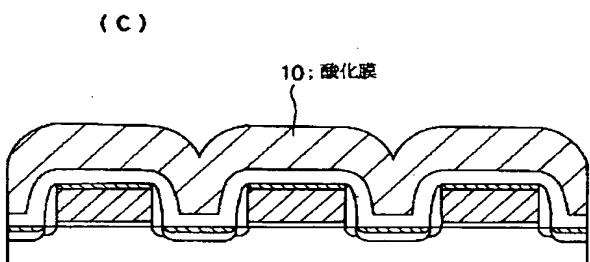
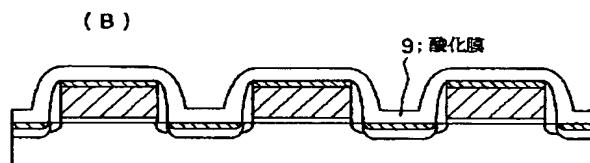
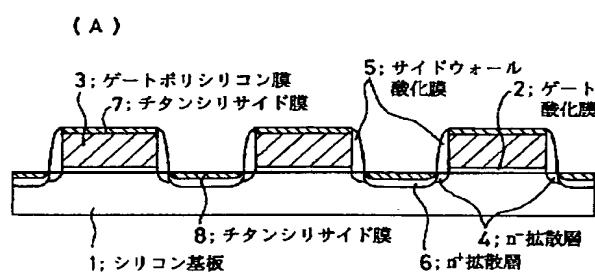
15

624 ローパスフィルター  
 625 マッチングボックス  
 626 基板  
 627 反応室  
 628 SiCサセプタ  
 629 石英板  
 630 加熱ランプ  
 631 排気管

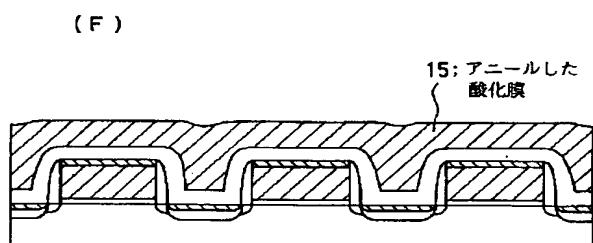
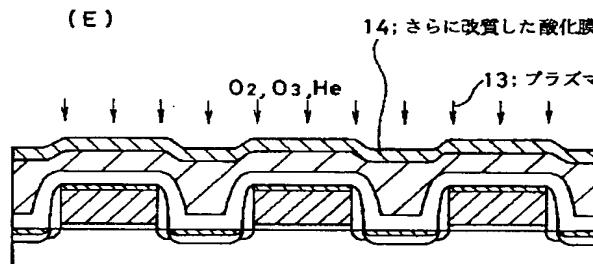
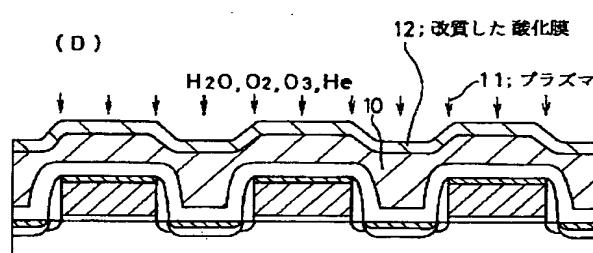
16

632 真空ポンプ  
 633 恒温槽  
 634 流量計測器  
 71 BPSG膜  
 72 高温アニールしたBPSG膜  
 73 断線したチタンシリサイド膜  
 74 断線したチタンシリサイド膜

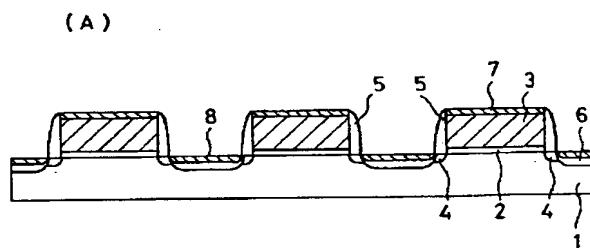
【図1】



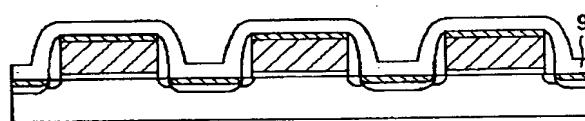
【図2】



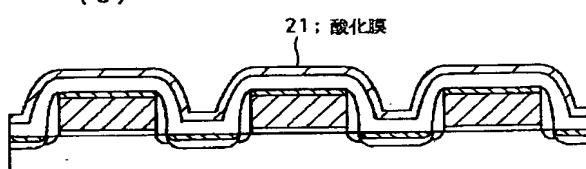
【図3】



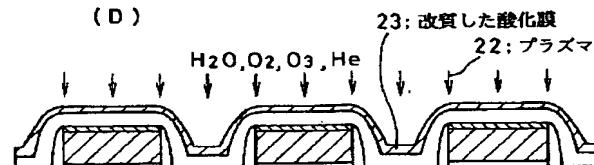
(B)



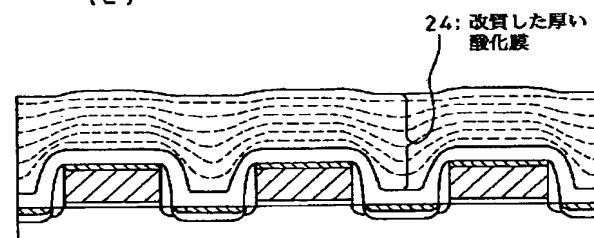
(C)



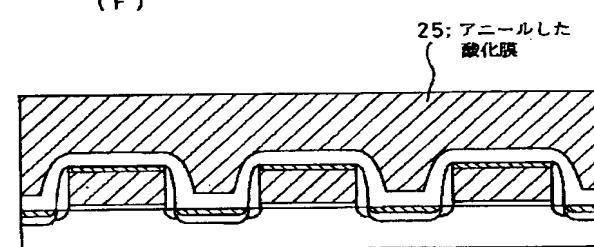
(D)



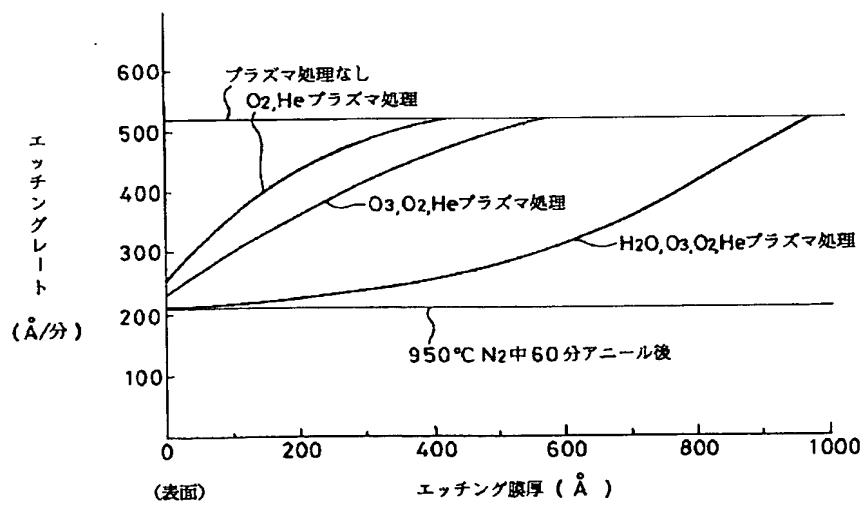
(E)



(F)

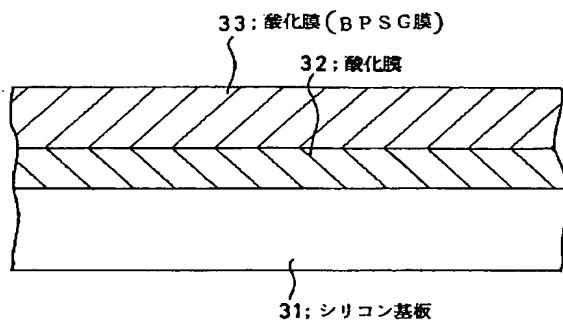


【図6】

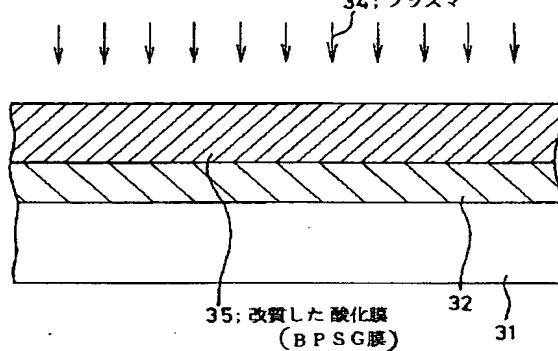


【図5】

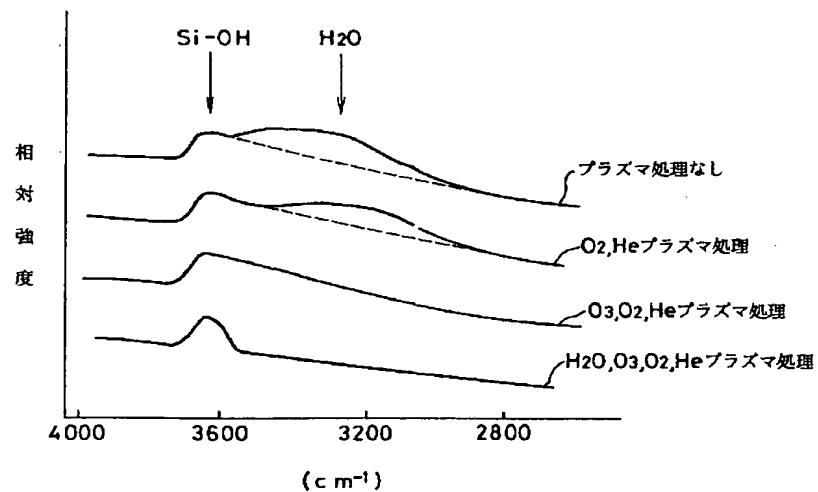
(A)



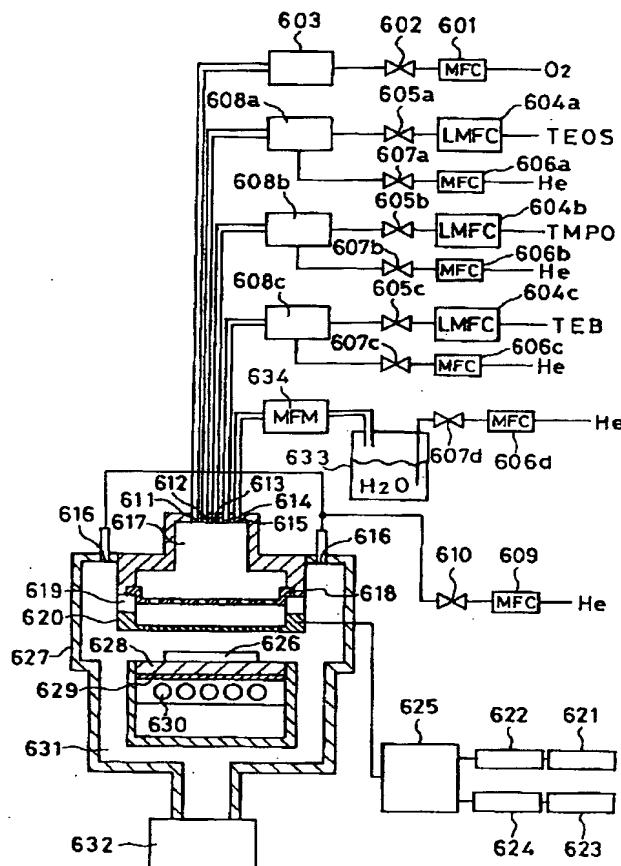
(B)



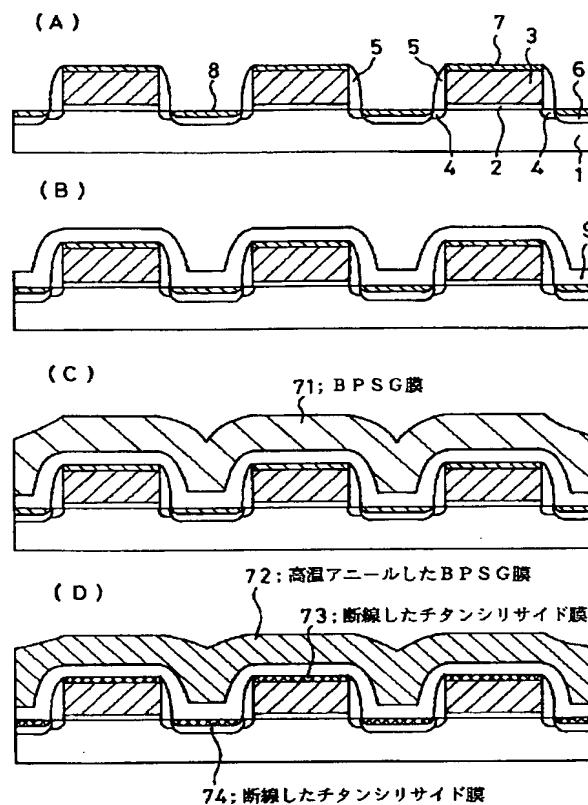
【図7】



【図8】



【図9】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年2月1日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0021】また、基板との熱膨張係数の差によって引っ張り応力を示すCVD膜は、プラズマ処理により表面層は弱い圧縮応力へと変化する。その結果、膜質の良い表面BPSG膜と膜質の悪い深層BPSG膜の界面では歪んだシロキサン結合ができ、脱水縮合反応のみではこのシロキサン結合の組み替えは行われず、深い領域の脱水と酸化が進行しない。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0037】

【作用】本発明は、低温で堆積した酸化膜を表面から改質し、高温熱処理と同等の膜質を低温プロセスで得るようとしたものであり、従来、表面から高々数10nmの領域のみの改質に留まっていたのに対して、例えば約100nmの深部まで容易に改質することができる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0098】また、上記実施例では、酸化膜10又は21には、不純物を特に添加しなかったが、 $\text{PH}_3$ 、トリメチルfosfエート (TMPO:  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、トリメチルfosfアイト (TMP:  $\text{P}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3$ )、トリエチルfosfアイト (TEP:  $\text{P}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{CH}_3$ )

(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)、TMP Oなどを原料にPを添加したり、BH<sub>3</sub>、トリエチルボレート (TEB : B (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) やトリメチルボレート (TMB : B (OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)などを原料にBを添加した膜、あるいはPおよびBの両者を添加した膜などを用いてもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正内容】

【0100】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、低温で堆積した酸化膜を表面から改質し、高温熱処理と同等の膜質を低温プロセスで得る方法を示すものであり、従来、表面から高々数10nmの領域のみの改質に留まっていたのに対して、容易に約100nmの深部まで改質することができるという効果を有する。

